

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



優先権主張	出願号
イギリス国 1978 年 7 月 18 日	50175

(4000円) 特許 順 優先権主張
昭和 51 年 7 月 19 日

特許庁長官殿

1. 発明の名称

フィルムの色化方法

2. 発明者

住所 イギリス国、エセックス、ハーロー、オールド・オー
チャード、49

氏名 マルコム・ジョン・ステュアート

3. 特許出願人

住所 イギリス国、エセックス、ラフトン、ラングストン・
ロード (番地その他の表示なし)

名称 オザリッド・グループ・ホールディングス・リミテッド

代表者 ブリアン・フィリップ・ヘイ
代表者 ジョン・アーサー・トーマス・
エグジクティブ

国籍 イギリス国

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区西新橋1丁目2番9号
三井物産館内金九特許事務所内電話(51)0261

(6145) 氏名 朝内 忠夫 外 3 名

75 51 085200

明 細 書

1. 発明の名称

フィルムの色化方法

2. 特許請求の範囲

1. ポリエステル、ポリカーボネート、ポリア
ミド、ポリアクリロニトリルまたはトリアセチル
セルロースのフィルムを、150〜220°Cの昇
華温度を有する昇華性分散染料と接触させながら、
上記分散染料を昇華させかつ前記フィルムの表面
に拡散させるのに十分な温度に加熱することを特
徴とするフィルムの染色方法。

2. フィルムの全面に、加熱する前に、分散染
料の水性分散物と重合体状増粘剤との混合物を被
覆する特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. フィルムの一部の領域に、加熱を行う前に、
分散染料の水性分散物と重合体状増粘剤の混合物
からなるインキを施す特許請求の範囲第1項記載
の方法。

4. 指先をインキで覆潤させついで覆潤させた
指先をフィルムに接触させることにより、指紋を

⑬ 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 52-13565

③公開日 昭52.(1977) 2.1

①特願昭 51-85200

②出願日 昭41.(1976) 7.19

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号 6859 47

7199 47

6609 46

7199 47

⑤日本分類

286K2

116 F3

286K23

48 B2

⑤ Int. Cl²

D06P 11/16

B05D 5/00

B05D 7/04

B41M 3/12

永久的に記録する特許請求の範囲第3項記載の方法。

3. 担体シートに分散染料の水性分散物と重合
体状増粘剤との混合物からなるインキの均一な層
または印刷図形を施し、前記担体シートを、イン
キがフィルムに接触するようにフィルムに圧着さ
せついで加熱して染料を昇華させかつフィルム中
に拡散させる特許請求の範囲第1項記載の方法。

4. フィルムに、結合剤と、250〜400の
分子量と150〜220°Cの昇華温度を有するア
ゾ化合物を反応により生成し得るジアゾニウム化
合物とカップリング剤とを含有する二成分型ジア
ゾタイプ被覆剤を施し、被覆剤に、潜像が形成さ
れるように光を照射しついで顯色を行つて昇華光
帯域にアゾ化合物を生成させ、ついで加熱してア
ゾ化合物を昇華させかつフィルム中に拡散させる
特許請求の範囲第1項記載の方法。

5. 担体シートに、結合剤と、250〜400
の分子量と150〜220°Cの昇華温度を有する
アゾ化合物を反応により生成し得るジアゾニウム

化合物とカップリング剤とを含有する二成分型ジアゾタイプ被覆剤を施し、被覆剤に、潜像が形成されるように光を照射しつつ顔色を行つて非露光領域にアゾ化合物を生成させ、担体シートを、アゾ化合物がフィルムと接触するようにフィルムに圧着させつつ加熱してアゾ化合物を昇華させかつフィルム中に拡散させる特許請求の範囲第1項記載の方法。

6. 被覆剤として一成分型ジアゾタイプ被覆剤を使用しそして被膜を露光した後にかップリング剤を施すことによりアゾ化合物を生成させる特許請求の範囲第6項または第7項に記載の方法。

本発明の詳細を説明

本発明はポリエステルフィルムおよびその他の重合体フィルムの染色方法に関する。

例えば着色フィルターを製造するために、ポリエステルおよびその他の重合体のフィルムを染色することがしばしば望まれるが、染料含有被膜を上記重合体フィルムに施すことは、この被膜が上記重合体フィルムから摩擦により容易に剝離する

という理由で満足すべき方法ではない。

本発明の目的は、重合体フィルム自体が破損されない限り染色後、染色被膜が除去されることのないように重合体フィルムの表面に染料を浸透させることを包含する方法により、ポリエステルおよび後記するとき他の重合体のフィルムを染色する方法を提供することにある。

上記の目的を達成するために、本発明においては重合体状繊維から製造された布の染色に使用されておりそして分散染料として知られている種類の染料が使用される。

分散染料は水に不溶性でありそしてその製造工程から安定なコロイド状分散物として入手される。かかる分散物を合成繊維、例えば酢酸セルロース繊維に施した場合には、繊維に可溶性のこの染料は繊維中に拡散して全体が着色された繊維が得られる。

布の染色に従来から使用されている分散染料は、つぎの3種類、すなわち、アゾ系染料およびアントラキノン系染料に大別され、その大部分がアミ

ノ基および置換アミノ基を含有しているが可溶性基であるスルホン基は含有していない。他の分散染料は、ニトロフリールアミン、キノナフタレン、アゾメテンおよびスチルベン誘導体である。

本発明は、特定の種類の分散染料、すなわち、150〜220°Cの温度で昇華するものだけを使用するものでありかつ本発明は分散染料の昇華による該染料の重合体フィルムへの移行と該フィルム中への浸透を利用するものである。

従つて本発明によれば、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリアクリロニトリルまたはトリアセチルセルロースのフィルムを、150〜220°Cの昇華温度を有する昇華性分散染料と接触させながら、上記分散染料を昇華させかつ前記フィルムの表面に拡散させるのに十分な温度に加熱することを特徴とするフィルムの染色方法が提供される。分散染料の昇華温度は150〜220°Cであることが好ましい。

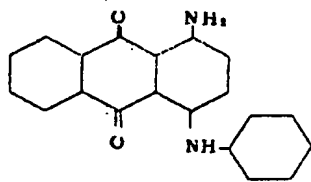
適当な分散染料の例を示せばつぎの通りである：

C. I. B. A社推奨製品：	DISPERZ	イエロー	36
		レッド	60
		ブルー	19*
		レッド	11*

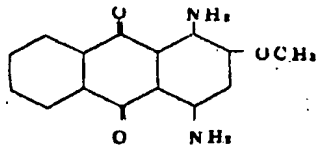
I. C. I. 社推奨製品	:	イエロー	119
		イエロー	3*
		イエロー	39
		オレンジ	1*
		オレンジ	25
		レッド	158
		レッド	11
		レッド	60
		バイオレット	1*
		ブルー	35
		ブルー	24(1)
		ブルー	14*

つぎの欄式は上記表中の*印を付された分散染料の欄式である：

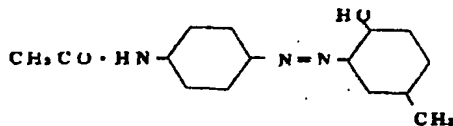
デイスパース ブル-19 (C. I. 61110)



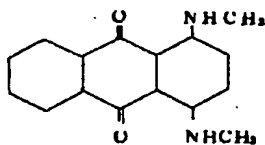
デイスパース レッド11 (C. I. 62015)



デイスパース イエロー-3 (C. I. 11835)



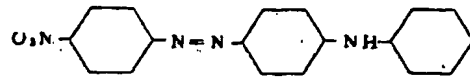
デイスパース ブル-18 (C. I. 61300)



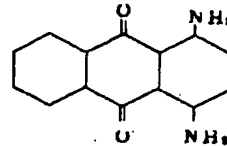
均一に染色されたポリエステルフィルムあるいはその他の重合体フィルムを製造するための方法として、通常、二つの方法を行い得る。その一方法においては、染料含有インキの均一な層を担体シート上に被覆または印刷しついで通常加圧を行わずに、加熱接触により前記インキ中の染料を重合体フィルムに移行させる。他の方法においては、均一なインキ層を、重合体フィルム上に被覆あるいは印刷により直接施しついで加熱により染料をインキ層から重合体フィルム中に移行させる。ついで残留インキは洗浄して除去する。

上記第1の方法で使用される担体シートは滑らかでかつ良好な印刷適性により最良の結果が得ら

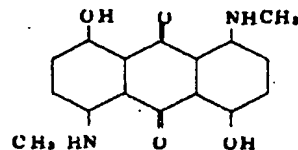
デイスパース オレンジ1 (C. I. 11080)



デイスパース バイオレット1 (C. I. 61100)



デイスパース ブル-26(II) (C. I. 63305)



れる程度に薄いものものでなければならぬ。片面に70 g/m²の重量の艶出剤を施された漂白クラフト紙は印刷を行うための良好な基体である。

インキはタラビヤ、平版、フレキソまたはスクリーン印刷により施し得る。

インキは、染料製造により得られた染料の水性分散体を重合体状増粘剤に撹拌しながら注入することにより調製し得る。適当な増粘剤の例はアルギン酸塩、セルロース誘導体、例えばメチルおよびエチルセルロース、天然ゴム、例えばイナゴマノゴム (Locust bean gum)、合成重合体、例えば酢酸ビニルの単独重合体およびポリビニルアルコールである。最も適当な増粘剤は、染料に対して親和性がなくそして粘着性になることなしに、透明で平らな転写体を形成させるものである。このような理由から、セルロース誘導体およびアルギン酸塩が好ましい増粘剤である。

紙製シートにスクリーン印刷により施すのに適当なインキ組成物はつぎのとおり組成を有する：

デイスパース イエロー

100%

チローゼ (Tylose) NH300;

セルロース系重合体状増粘剤、

水中に40重量%含有

20g

インキは上記の二成分を一括に攪拌することにより調製し得る。インキの粘度は、重合体状増粘剤の配合量を増減させることにより変動させ得る。この方法により種々の異つた被覆または印刷方法により適用するのに適するインキを調製し得る。ついでインキを施されたシートを乾燥しついでポリエステルフィルム上に、シートの被覆を施されたすなわち均一に印刷された表面をフィルムと接触させて重ね合せ、ついでこのシートを70~200g/cm²の加圧下、30~60秒間、200~210°Cに加熱された熱板 (platen) を有する熱板プレスに通過する。ポリエステルフィルムは、紙上に存在させた染料の量に応じた濃度で均一に黄色に染色される。上記と同様の方法を、トリアセチルセルロース、ナイロン6またはナイロン66のフィルムに染料を移行させるのに使

用し得る。

分散染料を染色されるべきフィルムに直接施す場合には、微細な分散染料の水性分散物、セルロース物質であることが好ましいが必ずしもこの物質である必要はない重合体状結合剤および場合により湿潤剤からなるインキを使用することが好ましい。任意、慣用の被覆方法を使用し得る。インキ被覆の乾燥は、染料の昇華温度より十分低い温度の加熱空気により行い得る。染色されたフィルムは巻取り、使用するまで貯蔵しておく。

長いフィルムを被覆しそして巻取り、後で染料をフィルム中に浸透させるために加工することができる。別法として、被覆直後に、染料の昇華温度以上の温度を有する静置空気中で加熱することにより上記の加工を行ひ得る。インキの被覆と染色を連続的に行うこともでき、過剰のインキあるいは被覆は、ウェブを水に通送するかあるいは水を噴霧することにより洗浄除去する。

別法として、染料を浸透させるための加工を、フィルムを、連続的なウェブの状態であるいはシートの状態で約200~220°Cに加熱された適当なプレス中で加熱することにより行ひ得る。加熱ロールまたは加熱板を加圧し得る。プレスから出たときに、被覆用組成物を適当な溶剤、有利なものとしては水、を用いてフィルム表面から洗浄除去して着色フィルムを得る。

得られる色相と濃度は使用した染料の種類により変動する。フィルムに施される染料の量ならびに染料を移行させる際の温度、圧力および時間も当然変動させ得るが、通常、移行条件は標準化されており異つた色の濃度は、被覆中の染料の量を濃化させることにより得ることができ。得られる色相の範囲を広くするために、特に、ダークグリーンおよび黒色を得るために、染料の混合物を使用することが有利であるが、染料混合物を使用する場合には、成分染料は使用される加工条件下で類似のあるいは同一の昇華温度を有するものであるべきである。加熱を行ひ間、フィルムの被覆

された側とロールまたは加熱板の間に中間層を設けることが有利である。この中間層は染料に対して抵抗力を示さない耐熱性材料、例えばシリコン処理したあるいは熱出処理した紙あるいはアルミニウムのごとき金属箔のごときものでなければならぬ。

染料のフィルム中への拡散を行わせるための方法のいずれにおいても、フィルムを加熱する温度は染料を昇華させるのに十分な温度でなければならぬが、フィルムの破損を防止するために、加熱温度は240°Cを越えるべきでない。

上記の説明においては、フィルムまたは紙あるいは他の転写シート上にインキの均一な被覆を形成させることについて説明したが、インキは、任意慣用の方法によりそして任意所望の図形、例えば、図面の図形の見本の通りに、フィルムまたは転写シート上に印刷し得ることは理解され得るであろう。

ポリエステルフィルムまたは他の重合体フィルム上に、分散染料の流動性分散物を用いて文字を

書くことにより、不消性筆跡 (indelible trace) を形成させ得る。

水/グリコール混合物中の染料の分散物が好ましい。ナフタレンスルホン酸/ホルムアルデヒド縮合物、リグニンスルホン酸塩のごとき分散剤を、単独にあるいは非イオンまたはアニオン界面剤とともに使用し得る。

アルコール、芳香族または脂肪族炭化水素あるいはこれらの混合物のごとき適当な溶剤中の分散物も使用し得る。

インキは、通常、5~50重量部の分散染料を含有しているであろう。かかるインキは、メリネックス[®] (Melinex[®]) の登録商標名で入手されるポリエチレンテレフタレートフィルムあるいはトリアセチルセルロース、ナイロン6またはナイロン66フィルム上に文字を書くのに使用し得る。

このインキは、万年筆、カラスロ、製図用ペンまたは慣用のペンで使用し得る。その他に、型 (stencils) も使用し得る。

使用すべきである。

この目的に対して適当な黒色インキは、分散染料の水性分散物を、水を用いて所望の粘度に稀釈することにより調製されている：

フォロンブラック (Foron Black)

E-PWN 液 (図形分 50%)

(Sandoz 社製)

10重量部

蒸留水

20

このインキを、光学的に透明なメリネックスフィルム上に工学的設計図 (engineering plan) を描くのに使用した。いくつかの注意事項もペンを用いてこのフィルム上に書いた。乾燥した手ざわりになった後、設計図を200°Cで30秒加熱した。冷却後、過剰の染料をアセトンで拭き取った。かく得られた黒色画像は任意慣用の方法では消すことができず、そして投影的の複写に使用することができた。

指紋の試料は、多くの場合、迅速にかつ正確に採取することが必要でありそして保存し得る程度に安定なかつ容易に復元可能な形で保存される。

フィルムには通常の方法で文字を、くかあるいは線図を描くことができる。インキを乾燥させた後、湿った雑布または布で消しついで書き直すことにより、修正することができる。ついで完成した図形あるいは印刷体を150~220°Cで、好ましくは10~60秒加熱する。ついでフィルムを冷却しついで水基材インキの場合には水を使用してまた溶剤基材インキの場合には適当な溶剤を使用して、過剰の染料を洗浄あるいは拭いて除去する。かくして画像がフィルム中に固定され、溶剤あるいはレーザーにより消えることがなくなりあるいはどのような方法によつてもフィルムの表面から引掻により除去することができないものとなる。

上記方法は、指紋、署名、書類の保存し得る程度に安定な試料の作成および顕上投影 (over head projection) 用の工作品 (art work)、あるいはこれを使用して行うフォトコピーまたは光化学的画像形成用の工作品の製造に使用し得る。複写用工作品については光学的に不透明な染料を

分散染料を標識媒体 (marking medium) として使用しそして光学的に透明なポリエステルフィルムを基体として使用することにより、印刷後の、染料のフィルム中への拡散によつて、引掻きに耐え得るかつ消えない印刷画像が形成され、この画像は検査の目的で投影し拡大することができる。指紋の採取を行うにあつては、その対象者が指先を、染料を含有するパッドの上に軽く押しつけついで指先をフィルム片上に押しつける。ついで180~220°Cで10~120秒加熱することにより、染料をフィルム中で溶融させる。前記したとき分散染料の水性分散物、好ましくは吸収剤パッドに吸収させたものが上記目的に使用するのに適当である。グリセリンまたはジエチレングリコールのごとき保液剤を含有させてパッドが乾燥するのを防止することができる。別法として、ホワイトスピリットのごとき高沸点溶剤中の染料の分散物も使用し得る。

本発明の特に有利な具体例においては、并華によりフィルム表面に移行させる分散染料として、

ジアゾタイプ法(diazotype process)により製造されるアゾ染料が使用される。この目的のためには、二成分型ジアゾタイプ被覆剤、すなわち、ジアゾニウム化合物とカップリング剤とを含有する被覆剤がフィルム上に施される。潜像が形成されるように光を照射しついでアンモニアまたは熱により発色させて感光帯域にアゾ染料を形成させた後、前記したごとき方法で染料を昇華させそしてフィルム中に染料を拡散させることによりフィルム中に永久画像を形成させる。別法として、ジアゾタイプ印刷法を、例えば紙の転写シートに適用しそして感光および発色により形成させたアゾ染料を、前記したごとく、加熱および加圧によりフィルムに移行させることもできる。

本発明の方法の上記の変法においては、ジアゾニウム化合物とカップリング剤は、形成されたアゾ染料が140~220°C、好ましくは180~220°Cの温度で昇華するようにするため、極性の低いかつ250~400の分子量を有するアゾ染料を形成するようなものであることが必要で

ある。

適当なジアゾニウム化合物を示せばつぎの通りである：

- 4-(N:N-ジメチルアミノ)-ベンゼンジアゾニウムクロライド($\frac{1}{2}$ 塩化亜鉛塩)、
- 4-(N-ヒドロキシエチル-N-エチルアミノ)-ベンゼンジアゾニウムクロライド(亜鉛塩)、
- 4-(N:N-ジエチルアミノ)ベンゼンジアゾニウムクロライド(亜鉛塩)、
- 4-(N:N-ジエチルアミノ)-2-エトキシベンゼンジアゾニウムクロライド(亜鉛塩)、
- 4-(N-ベンジル-N-エチルアミノ)-ベンゼンジアゾニウムクロライド(亜鉛塩)、
- 4-(N:N-ジエチルアミノ)-3-クロロベンゼンジアゾニウムクロライド(亜鉛塩)、
- 4-(N:N-ジメチルアミノ)-3-メチルベンゼンジアゾニウムクロライド(亜鉛塩)、
- 4-モルホリノ-ベンゼンジアゾニウムクロライド(亜鉛塩)、

4-モルホリノ-2:5-ジメトキシベンゼンジアゾニウムクロライド(亜鉛塩)、

4-モルホリノ-2:5-ジ-*n*-ブトキシベンゼンジアゾニウムクロライド(亜鉛塩)。

上記ジアゾニウム化合物の第1番目のものと種々のカップリング剤との組合せについて評価を行った。

1.	4-(N:N-ジメチルアミノ)ベンゼンジアゾニウムクロライド(1/2亜鉛塩)	ベータナフトール
2.	"	2,7-ジヒドロキシナフタレン
3.	"	1,5 "
4.	"	2,3 "
5.	"	4-ヒドロキシビスフェノール
6.	"	アセトアセトアニライド
7.	"	アセトアセチルベンジルアミド
8.	"	レゾルシノール

色 相

1. 明るい深紅色

2. 褐色

3. 濃紫赤色

4. 濃バイオレットブルー

5. レモンイエロー

6. オレンジイエロー

7. ゴールデンイエロー

8. セピア

4と5を組合せると黒色が得られる。

前記したジアゾニウム化合物とカップリング剤の他の組合せはいずれも、十分に低い分子量と極性を有するアゾ染料を与えるという理由で満足し得るものである。

所望ならば、フィルムまたは転写シートに施される被覆剤にジアゾニウム化合物だけを含有させそしてカップリング剤を使用して被処理することにより発色させることもできる。

ジアゾタイプ法によりフィルムを染色する特定の一例において、つぎの重量組成を有する被覆剤溶液を調製した：

工業用メタノール変性アルコール 1/5割

銀 粉	1.5 部
酒石酸	1 "
4-(N:N-ジメチルアミノ)-ベンゼン ジアゾニウムクロライド(1/2重塩)	3 "
セルローズアセテートプロピオネート；メタ ルエチルケトン-トルエン混合物中の 20重量%溶液	30 "

この溶液を光学的に透明な、メリネックス・ポリ
エステルフィルムに被覆し乾燥させた。

この被覆物を、オザリッド(Ozalid) 一段式
アンモニア発色ジアゾタイプ複写機に約5フィ
ート/分の速度で送送することにより、線状ポジ
(line positive)を経て光を照射した。発色さ
せるとブルーブラックの画像が得られた。フィル
ムを加熱炉中において300°Cで30秒加熱する
かあるいは加熱ロールに送送しついで被覆をアセ
トンで洗浄した。被印刷体の暗紫色画像がフィル
ム中に染着された。この画像は溶剤で処理しても
除去されずそしてジアゾタイプ複写を行うのに使
用することができた。

セルローズアセテートプロピオネートを、部分

酒石酸	2.0 部
サポニン	0.1 "

被覆を乾燥させ、線状ポジを経て水銀蒸気U.V.
光源から光を照射した。画像を顕色させついで紙
を光学的に透明な、メリネックス・ポリエステル
シートに圧着しついで210°Cに加熱した加熱板
を使用して紙の裏側から上記温度に加熱した。転
写時間は30秒、転写圧力は0.5ポンド/平方イ
ンチであつた。加熱板と転写紙とを外すと、フィル
ムの表面に褐色を帯びた黄色の、左右が逆転し
ている陽面が形成されており、この陽面はカップ
リングにより形成されたアゾ染料により染色され
ていた。

代理人	朝	内	忠	夫
代理人	八	木	田	茂
代理人	浜	野	孝	雄
代理人	森	田	哲	二

特開 昭52-13565 (7)

的に加水分解されたポリ酢酸ビニルのごとき水溶
性結合剤で置き換えそして熱転写操作後に被覆を
水で洗浄することができる。製図のマスターコピ
ーをこの方法で製造し得る。このマスターコピー
は、実質的に耐引張性であるという点で独特のも
のである。熱転写操作中にフィルムがいくらか収
縮することがある：この収縮が好ましくない場合
には、予め収縮させたあるいは耐収縮性のフィル
ムを使用することが好ましい。

上記と同様の方法をナイロン6、ナイロン66
およびトリアセチルセルロースに行い得る。

本発明の他の実施例においては下記の重量組成
を有する被覆剤溶液を慣用のスーパーカレンダー
に掛けたダイライン紙(dyeline paper)に被覆
した。

水	89.9 部
4-(N:N-ジメチルアミノ)-ベンゼン ジアゾニウムクロライド(1/2塩化亜鉛塩)	2.0 "
レゾルシノール	3.0 "
銀 粉	3.0 "

5. 添付書類の目録

(1) 明 細 書	1 通
(2) 図 面	1 通
(3) 委 任 状	1 通
(4) 優先権証明書	1 通
(5) 願 書 副 本	1 通

返て油光

6. 前記以外の発明者、代理人

(1) 発 明 者

(2) 代 理 人

住 所 東京都港区西新橋1丁目2番9号
三井物産館内-金丸特許事務所内

氏 名 八 木 田 茂

同 所 浜 野 孝 雄

同 所 森 田 哲 二